

I

Etude sur la formation du noir d'aniline

II

Couleurs d'absorption de second ordre



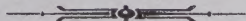
Thèse

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université
de Neuchâtel pour obtenir le grade de docteur

par

Fernand de Montmollin

chimiste diplômé de l'Université de Neuchâtel



BALE

Typ. Emile Birkhäuser & Cie.

1923



I

Etude sur la formation du noir d'aniline

II

Couleurs d'absorption de second ordre



Thèse

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université
de Neuchâtel pour obtenir le grade de docteur

par

Fernand de Montmollin

chimiste diplômé de l'Université de Neuchâtel



BALE

Typ. Emile Birkhäuser & Cie.

1923

La Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel, sur le rapport de MM. les professeurs Billeter et Rivier, autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Neuchâtel, avril 1923.

Le doyen: **A. Berthoud.**



Tirage à part de *Helvetica Chimica Acta*, Volumen VI
Fasciculus Sextus.

Ce travail a été effectué de novembre 1921 à janvier 1923 au Laboratoire de chimie de l'Université de Lausanne, sous la direction de M. le professeur Jean Piccard. Je lui exprime ma sincère gratitude pour ses conseils et pour la peine qu'il s'est donnée à le diriger. En signe d'attachement je lui dédie cette thèse.

Je tiens à exprimer aussi ma vive reconnaissance à M. le professeur O. Billeter pour l'intérêt qu'il m'a témoigné au courant de mes études.

Lausanne, juillet 1923.

Fernand de Montmollin.

Etude sur la formation du noir d'aniline.

On peut classer les nombreux produits d'oxydation de l'aniline en quatre séries:

1^o Produits monomoléculaires:

phénylhydroxylamine, nitrosobenzène, nitrobenzène, etc.

2^o Produits bimoléculaires:

azoxybenzène, azobenzène, phényl-quinone-diimine, etc.

3^o Produits tétramoléculaires:

éméraldine.

4^o Produits octomoléculaires:

noirs d'aniline (formules de *Willstätter*).

Selon le mode d'oxydation, on obtient des corps appartenant à l'un ou l'autre de ces quatre groupes. Avec une solution sulfurique de bichromate de potassium spécialement (conditions établies par *Nietzki*) l'oxydation va jusqu'aux noirs octomoléculaires dont la constitution a été déterminée par *Willstätter*.

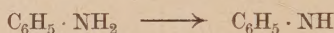
La question se pose maintenant de savoir de quel degré est la réaction dans laquelle l'aniline est oxydée. Le VIII^e degré est évidemment exclu. Restent les I^{er}, II^e, et IV^e degrés.

Stefan Goldschmidt admet qu'il se forme d'abord le radical $C_6H_5 \cdot NH$ - ou $C_6H_5 \cdot N=$ ¹⁾. (Réaction du I^{er} degré par rapport à l'aniline). Ces molécules représentent donc d'après lui un stade intermédiaire dans la formation du noir d'aniline. *Goldschmidt* a appuyé son hypothèse d'une série de travaux ayant pour but d'isoler le radical $C_6H_5 \cdot N=$ ou tout au moins un produit d'addition de ce dernier.

¹⁾ B. 53, 28 (1920).

Il faut insister ici sur le fait que les oxydations dont parle *Goldschmidt* ont été faites en solutions étherée par du dioxyde de plomb. L'auteur en tire la conclusion générale que le premier stade de l'oxydation de l'aniline est représenté par un radical monomoléculaire.

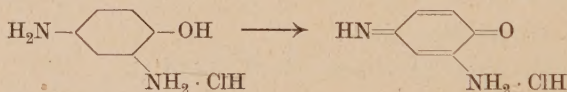
La colorimétrie pourrait nous offrir un moyen de déterminer le degré de la réaction en question et de savoir si la première phase dans l'oxydation de l'aniline était représentée par une réaction monomoléculaire



ou par une réaction bimoléculaire

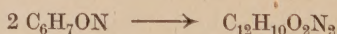


Précisons les principes suivant lesquels nous avons opéré. Supposons une base organique comme le diaminophénol donnant par oxydation, en réaction monomoléculaire, une matière colorée, dans ce cas spécial l'amino-quinone-imine



Appelons V_1 la vitesse de réaction dans des conditions déterminées. Si nous doublons la concentration du diaminophénol, la vitesse de réaction devient deux fois plus grande, égale à V_2 .

Supposons à présent une base organique comme le p-amino-phénol, donnant par oxydation en réaction bimoléculaire une matière colorée, oxyphénylamino-quinone-imine. Doublons la concentration de la base, la vitesse de réaction devient quatre fois plus grande, parce qu'elle est proportionnelle à la concentration de chacune des deux molécules réagissantes.



Dans le cas d'une réaction trimoléculaire, la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration de chacune des trois molécules réagissantes, donc proportionnelle à la 3^{ème} puissance du rapport des concentrations.

D'une façon générale, lorsqu'on double la concentration des molécules participant à une réaction du $X^{\text{ème}}$ degré, les vitesses de réaction dans les deux solutions considérées sont liées par le rapport:

$$V_2 = V_1 \cdot 2^x$$

d'où l'on tire:

$$x \cdot \log. 2 = \log. \frac{V_2}{V_1} \quad x = \frac{\log. \frac{V_2}{V_1}}{\log. 2}$$

Il est évident qu'on peut aussi augmenter le rapport des concentrations dans d'autres proportions que celui de 1 à 2, par exemple, 1 à n . Cela nous mène à la formule générale:

$$x = \frac{\log. \frac{V_2}{V_1}}{\log. n}$$

Cette formule permet de déterminer le degré d'une réaction, si l'on connaît le rapport des deux vitesses de réaction de deux solutions différemment concentrées. (Dans notre cas, les concentrations sont dans le rapport 1 à 2.)

Dans la méthode colorimétrique ordinaire, la solution à observer est comparée à une solution « type » de la couleur de laquelle on cherche à se rapprocher le plus possible, en variant la hauteur d'une des colonnes de liquide. Cette méthode a l'inconvénient d'être assez subjective, puisqu'elle dépend de la plus ou moins grande habileté de l'observateur à comparer deux colorations de nuances souvent différentes. Dans notre cas, du reste, il était impossible d'opérer de cette façon, puisque la couleur de la solution à observer était fonction du temps et que la rapidité avec laquelle la coloration augmentait empêchait qu'on pût saisir avec une précision suffisante la hauteur de liquide correspondant à l'égalité de coloration.

Nous avons précisément utilisé ce fait que la couleur changeait durant la réaction, fait qui primitivement semblait un obstacle pour effectuer nos mesures; nous notions au bout de combien de temps les rayons lumineux étaient complètement absorbés par le noir d'aniline qui se forme. (« Temps d'extinction »). C'était là un avantage certain sur la méthode colorimétrique ordinaire.

En effet, il est relativement facile de saisir l'instant précis où il y a extinction, tandis qu'il est extrêmement difficile, pour ne pas dire impossible, d'amener deux solutions à égalité de coloration, si l'intensité et la nuance de l'une varient avec le temps.

Voici comment nous avons opéré. Disposant d'une série d'éprouvettes jaugées, à fond plat, nous versions dans chacune d'elles 1 cm³ d'une solution d'aniline, puis oxydions l'aniline par des volumes différents d'une même solution de bichromate de potassium dans l'acide sulfurique dilué. (Voir proportions plus bas.)

Dans le but d'éviter l'éclairage latéral, nous avons construit une chambre noire, ne laissant libres que l'ouverture et le fond de l'éprouvette. Pour faciliter les observations, nous avons disposé au-dessous des éprouvettes un papier rayé de bandes noires et blanches. Nous notions comme instant d'extinction celui où il n'était plus possible de distinguer les deux espèces de bandes.

En outre, pour que la couleur du bichromate (toujours en grand excès dans nos solutions) ne fausse pas les observations, nous étions obligés de ne travailler qu'avec de la lumière jaune qui n'est pas absorbée par le bichromate. C'est pourquoi nous avons placé entre les éprouvettes et le papier noir et blanc une solution concentrée de bichromate.

Voici les concentrations des solutions employées:

Solution d'aniline: Aniline 2 cm³; Acide sulfurique concentré 5 cm³; Eau 93 cm³.

Bichromate de potassium: Nos solutions contenaient 0,04 à 6,4% de bichromate de potassium et 10% d'acide sulfurique.

Nous avons vu qu'on détermine le degré de la réaction par comparaison de deux vitesses de réaction correspondant à deux concentrations différentes (liées dans notre cas par le rapport 1 à 2). Dans les tabelles qui suivent, on peut voir que nous avons fait plusieurs déterminations avec des volumes différents de la même solution de bichromate. Pour opérer avec des volumes de 5, 10, 20, 40, 80 cm³, nous ajoutons à 1 cm³ d'aniline 4, 9, 19, 39, 79 cm³ de bichromate. De ce fait la concentration du bichromate n'était pas rigoureusement la même dans les diverses observations, et les temps notés nécessiteraient une correction, sensible pour les petits volumes seulement.

Si la vitesse de réaction était proportionnelle à la concentration du bichromate, cette correction serait encore appréciable. Mais en jetant un coup d'œil sur les tabelles, on voit que la vitesse de réaction est loin d'être proportionnelle à la concentration du bichromate (nous n'avons pas établi la loi exacte); de ce fait les corrections deviennent négligeables.

Solution d'aniline en cm ³	Solution bichromate en cm ³	Temps d'extinction en secondes	Degré de la réaction
<i>1^o Solution à 0,04% de bichromate</i>			
2	8	294	2,07
2	18	620	
2	38	1410	2,18
2	78	3210	2,19
<i>2^o Solution à 0,2% de bichromate</i>			
1	4	134	
1	9	300	2,16
1	19	1024	2,76
<i>3^o Solution à 0,4% de bichromate</i>			
1	4	112	
1	9	283	2,02
1	19	919	2,71
<i>4^o Solution à 0,8% de bichromate</i>			
1	4	99	
1	9	267	2,43
1	19	834	2,64
1	39	2880	2,77
<i>5^o Solution à 1,6% de bichromate</i>			
1	4	85	
1	9	256	2,58
1	19	514	2,07
1	39	1274	2,32
1	79	2933	2,20
<i>6^o Solution à 3,2% de bichromate</i>			
1	4	70	
1	9	110	1,67
1	19	206	1,86
1	39	355	1,78
1	79	725	2,03
<i>7^o Solution à 6,4% de bichromate</i>			
1	9	48	
1	19	80	1,76
1	39	130	1,70
1	79	210	1,70

On pouvait reprocher à notre méthode et aux conclusions tirées des résultats obtenus le fait que nous n'avions pas prouvé l'absence de réaction monomoléculaire rapide précédant la réaction bimolé-

culaire. L'hypothèse que par une réaction rapide l'aniline pouvait fort bien se transformer en un produit contenant un seul anneau de benzène (réaction du 1^{er} degré) était encore soutenable. Il est évident que dans ce cas les observations faites ne pouvaient se rapporter qu'à la deuxième réaction, puisque celle-là seule n'est pas instantanée et peut être par conséquent mesurée.

Connaissant le temps nécessaire à la formation du noir dans un cas donné, nous pouvions facilement « couper » l'oxydation avant la fin de la réaction. Ainsi, et si l'hypothèse que nous voulions réfuter était juste, nous ne devions pas retrouver, après avoir arrêté la réaction, d'aniline non transformée. Or, à côté du noir, nous avons isolé, non pas un dérivé monomoléculaire de l'aniline, mais l'aniline elle-même.

Pour « couper » la réaction, nous avons ajouté l'hydrate de baryum qui précipite les acides chromique et sulfurique, mettant en liberté l'aniline non transformée. Après avoir filtré les sels insolubles et le noir d'aniline, nous avons identifié l'aniline résiduelle par ses réactions qualitatives et son produit acétylé.

Nous avons vu précédemment qu'en ajoutant à 1 cm³ de solution d'aniline des volumes de plus en plus faibles de solution de bichromate, la vitesse de réaction augmentait et le temps d'extinction diminuait. En ajoutant des volumes toujours plus petits de bichromate, nous devions forcément arriver à un moment où la quantité de noir formé était trop faible pour provoquer l'extinction. Avant ce moment déjà, les temps d'extinction devaient diminuer moins rapidement, puis devaient même croître pour devenir enfin infiniment grands. C'est ce que l'expérience a confirmé, et ce que la courbe ci-contre exprime.

Solution d'aniline en cm ³	Solution de bichromate en cm ³	Temps d'extinction en secondes
<i>Solution à 0,04% de bichromate.</i>		
2	78,0	3129
2	38,0	1340
2	18,0	558
2	8,0	235
2	4,0	195
2	3,0	208
2	2,5	270
2	2,3	360
2	2,0	750
2	1,0	plus d'extinc.



Nous basant sur le fait qu'une molécule d'aniline nécessite 1,25 atome d'oxygène pour être transformée en noir¹⁾, nous avons calculé approximativement d'après la dernière expérience la quantité minimum de noir capable d'intercepter les rayons lumineux (1,5 cm³ solution bichromate à 0,04%).

0,6 mgr. de bichromate, donnant 0,4 mgr. de noir, suffisent à provoquer l'extinction. Nous voyons donc que dans tous nos essais, au moment de l'extinction, il y a environ 0,4 mgr. de noir formé.

Dans les essais 3, 4, 5, 6, 7 (voir tabelles) la quantité de bichromate employée est de 80 à 8000 fois plus grande que celle qui est nécessaire à la production de 0,4 mgr. de noir d'aniline. La concentration des solutions de bichromate peut donc être considérée comme rigoureusement constante pendant toute la durée de l'observation.

Dans les essais 1 et 2, l'excès de bichromate (5 à 60) est encore suffisant pour que nous puissions admettre que la diminution de la concentration n'a pas d'influence sensible sur la vitesse de réaction.

On pouvait se demander encore jusqu'à quel point les résultats obtenus dépendaient de l'acidité — choisie arbitrairement — des solutions. Pour répondre à cette question nous avons fait encore deux séries d'essais, l'une en solution plus acide, l'autre en solution beaucoup moins acide que les séries 1 à 7.

Solution d'aniline en cm ³	Solution bichromate en cm ³	Temps d'extinction en secondes	Degré de la réaction
<i>8° Bichromate: 5 gr.; SO₄H₂ conc. 5 cm³; Eau 245 cm³</i>			
1	4	317	1,94
1	9	610	2,08
1	19	1285	2,01
1	39	2595	
<i>9° Bichromate: 5 gr.; SO₄H₂ conc. 50 cm³; Eau 200 cm³</i>			
1	4	72	2,12
1	9	157	2,02
1	19	319	2,28
1	39	776	

¹⁾ Willstätter, B. 42, 2147 (1909).

Nous constatons que la vitesse de réaction augmente fortement avec l'acidité, mais que le degré de réaction n'en est pas affecté.

Les écarts constatés entre les degrés de réaction sont trop grands pour pouvoir être attribués à des erreurs d'observation. Il faut donc en conclure que le mécanisme d'oxydation de l'aniline est compliqué. On pourrait au premier abord admettre la présence simultanée de deux réactions, l'une mono-, l'autre tétra-moléculaire. Dans ce cas, la réaction tétramoléculaire, dans chacune de nos séries d'observations, diminuerait d'importance vis-à-vis de la réaction monomoléculaire au fur et à mesure que le volume augmenterait. Les chiffres exprimant le degré de réaction devraient donc diminuer très fortement dans chaque série, ce qui n'est pas le cas.

Conclusion: Dans la formation du noir d'aniline la première étape de l'oxydation de l'aniline est représentée par une réaction essentiellement bimoléculaire.

En reprenant l'étude de la formation du noir d'aniline, nous avons constaté que la réaction est autocatalytique, phénomène qui nous avait échappé jusqu'alors, et qui n'est pas sans influence sur les conclusions théoriques que l'on pourrait tirer de nos observations.

La vitesse d'une réaction autocatalytique va en croissant et atteint facilement une grandeur vis-à-vis de laquelle la vitesse initiale de la réaction peut être négligée.

A ce moment, la vitesse de réaction est proportionnelle à la vitesse initiale et à la quantité de catalyseur formé. Si la réaction initiale était monomoléculaire, la vitesse de réaction serait au moment envisagé proportionnelle à la quantité initiale d'aniline¹⁾ et à la quantité d'aniline déjà oxydée. Cette dernière est au moins proportionnelle à la quantité initiale d'aniline; donc la vitesse de réaction observée est au moins proportionnelle au carré de la concentration de l'aniline: nous aurons donc une réaction pseudopolymoléculaire, c'est-à-dire que

¹⁾ En admettant naturellement que l'aniline reste en grand excès.

la réaction peut être monomoléculaire dans le sens des travaux de *Goldschmidt*, mais bimoléculaire au point de vue de la vitesse de réaction.

Dans notre travail nous avons constaté que la réaction est bimoléculaire et il nous faut admettre que le phénomène est extrêmement complexe (nous n'avons aucune preuve qu'il n'y ait qu'un seul catalyseur). Donc, avant d'avoir accumulé un plus grand matériel expérimental, on ne peut tirer de conclusions sur les produits intermédiaires de l'oxydation de l'aniline.

Couleurs d'absorption de second ordre.

Les matières colorantes les plus simples sont jaunes. En effectuant dans leurs molécules certaines transformations, spécialement en remplaçant des groupes aminés par des groupes méthyl- ou phénylaminés, en un mot, en chargeant la molécule, on modifie la couleur: La nuance s'approfondit²⁾.

Si nous observons les spectres d'absorption caractéristiques pour chaque matière colorante, nous remarquons que les bandes d'absorption qui, pour le colorant jaune, se trouvaient dans le violet, se déplacent vers le rouge au fur et à mesure que nous chargeons la molécule. Pour le colorant vert, l'absorption caractéristique est dans le

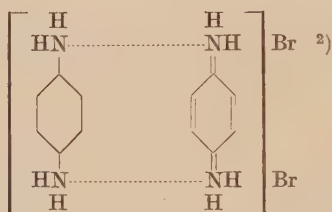
¹⁾ Un extrait de ce travail a été présenté à une conférence à Utrecht, extrait dont le compte-rendu se trouve dans le Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, **61**, 581 (1922).

²⁾ Nous envisageons comme approfondissement la succession des couleurs telle quelle se manifeste lorsque, partant d'un colorant jaune (de constitution simple), nous obtenons en chargeant progressivement la molécule, des colorants orangés, puis rouges, violets, bleus et verts. Nous disons par exemple que le violet est plus profond que le rouge et moins profond que le bleu.

rouge. Le déplacement des bandes provoque un approfondissement de la couleur.

Il y a douze ans environ, l'un de nous a cherché à savoir ce qui se passerait si on »dépassait« le vert. Allait-on arriver à un nouveau blanc, ou retomberait-on sur une des couleurs déjà rencontrées et laquelle? Etant donné la complexité des nouvelles molécules à obtenir, on pouvait s'attendre également à la formation de matières brunes ou noires. Il fallait donc trouver une classe de composés se prêtant spécialement à ces recherches. Les colorants verts du triphénylméthane sont déjà formés de molécules compliquées et *Piccard*, prévoyant les difficultés qu'il y aurait à charger encore de telles molécules, a préféré utiliser les sels mériquinoniques de la série *Wurster*.

Par oxydation de la p-phénylènediamine, *Piccard* venait d'obtenir le plus simple représentant de cette série: le bromure de mériquinone-diionium¹⁾:



Ce sel est jaune. Les corps suivants étaient en partie connus par les travaux de *Wurster*³⁾, de *Willstätter* et *Piccard*⁴⁾ et de *Piccard*¹⁾. La série des sels de *Wurster* se trouvait ainsi épuisée sans qu'on fût parvenu plus loin que le vert (sel mériquinonique du dérivé tétraphénylé).

Les produits d'oxydation de la benzidine, par contre, n'avaient pas encore donné toute leur mesure, puisque, avec le dérivé diphénylé, on obtenait déjà un sel mériquinonique vert jaunâtre. Il suffisait donc pour dépasser le vert d'oxyder la tétraphényl-benzidine. En effet, les sels obtenus sont jaune orangé, et *Piccard*⁵⁾ donne au picrate la constitution:

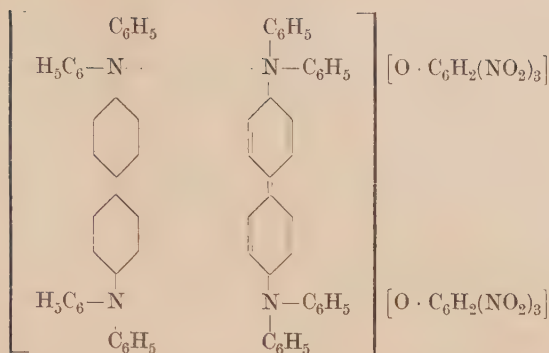
¹⁾ A. **381**, 351 (1911).

²⁾ Nous emploierons dès à présent les formules de coordination dans lesquelles le N apparaît coordinativement tétravalent.

³⁾ B. **12**, 1803, 1807, 2071 (1879); **19**, 3195, 3217 (1886).

⁴⁾ B. **41**, 1458 (1908).

⁵⁾ B. **46**, 1847 (1913).



Pour distinguer ce nouveau jaune, qui réapparaît après un cycle de transformations, du jaune des matières colorantes simples, *Piccard* l'a nommé *Jaune de second ordre* et il a donné la définition suivante:

« Nous désignons sous le nom de couleur d'absorption de second ordre la couleur d'une substance appartenant à un groupe de matières colorantes dont les termes précédents ont déjà parcouru toutes les couleurs du spectre, du jaune au vert. »

Jusqu'ici nous n'avions avancé aucune hypothèse sur l'origine du phénomène décrit. Voici celle que maintenant nous proposons: Les couleurs d'absorption de premier ordre sont produites par une bande ou un groupe de bandes qui parcourent le spectre dans toute sa largeur, au fur et à mesure que la molécule du colorant devient plus lourde; en couvrant le violet, elles produisent la couleur complémentaire, le jaune. En couvrant le bleu, elles donnent naissance à l'orangé, et ainsi de suite. Quand la bande avance dans le rouge, il en paraît toujours une seconde dans le violet, et la couleur résultante est le vert. Le spectre de la couleur suivante aura donc une bande dans le violet, tandis que la première bande aura disparu dans l'infrarouge: nous observons alors un jaune de second ordre.

Ajoutons encore que *Piccard* et *Kharasch*¹⁾ ont préparé la p-nitroso-triphénylamine qui est rouge-orange de second ordre. On pouvait se demander s'il était encore utile de poursuivre des recherches dans cette voie. Si quelques exemples confirment la règle, la preuve n'est pas encore absolue qu'il ne s'agisse pas là d'une « fantaisie » d'une substance déterminée, plutôt que d'un phénomène régulier.

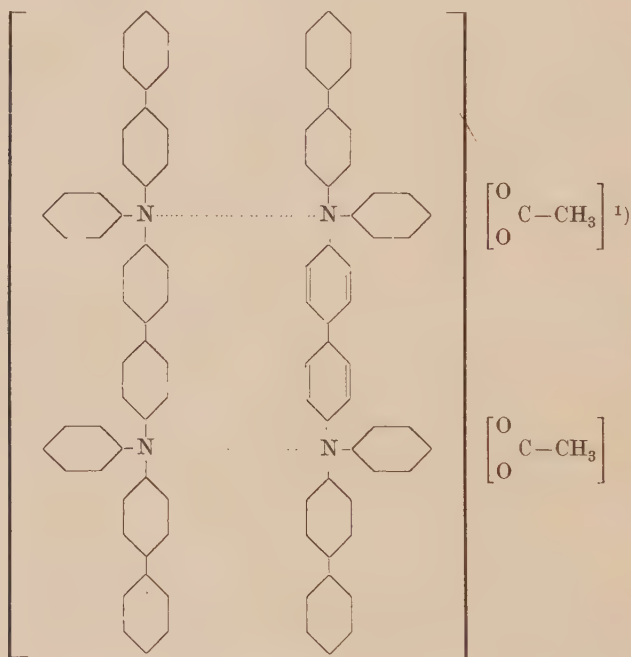
C'est dans le but de consolider encore cette théorie nouvelle que nous avons continué cette étude. Il suffira de démontrer que dans ce nouveau domaine de matières colorantes, les règles qui déterminent

¹⁾ Am. Soc. **40**, 1074 (1918).

la couleur des corps sont les mêmes que celles qui furent établies pour les matières colorantes ordinaires. Les couleurs de cette nouvelle «gamme» doivent se succéder également dans l'ordre, jaune, orange, rouge, violet, etc.

Nous avons préparé des sels mériquinoniques par oxydation de molécules plus lourdes encore que la tétraphényl-benzidine.

En oxydant la biphenyl-diphénylamine, nous sommes parvenus à isoler la dibiphenyl-diphényl-benzidine. Cette dernière, oxydée en solution d'acide acétique, permet d'observer la formation d'un rouge de second ordre. Voici la formule de l'acétate mériquinonique:



L'ancienne règle de *Nietzki* peut donc s'appliquer aux couleurs de second ordre. La première bande d'absorption est suivie à une octave près par une seconde bande qui, en s'avancant dans le spectre, produit les mêmes couleurs que celles engendrées par la première. L'existence de cette seconde bande à nombre de vibrations double, rappelle bien le phénomène acoustique des sons harmoniques supérieurs.

Il va sans dire que le phénomène des couleurs de second ordre ne se produira pas toujours. Nous ne parlerons de couleurs de second

¹⁾ En écrivant ainsi les ions de l'acide acétique (identité des deux atomes d'oxygène) nous avons été inspirés par un travail de *Hantzsch*, voir B. 50, 1422 (1917).

ordre que lorsque dans un groupe de matières colorantes ayant passé par toutes les couleurs de la gamme, nous rencontrons après le premier vert un second jaune. Il arrive souvent que la structure d'une matière colorante soit trop compliquée pour produire un spectre simple. Nous obtiendrons alors des bruns ou des noirs longtemps même avant d'avoir parcouru toute la gamme des couleurs de premier ordre. Tel est le cas des noirs d'aniline.

Nos sels mériquinoniques se distinguent par la belle symétrie de leur molécule.

Les recherches qui pourront être entreprises pour élargir encore ce domaine devront toujours avoir pour point de départ des matières colorantes à grandes molécules, mais de structure aussi simple que possible.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

p-Nitrobiphényle.

Nous avons préparé le *p*-nitrobiphényle d'après *Lüddens*¹⁾. En suivant exactement ses indications, nous n'avons obtenu que de mauvais rendements. En effet, *Lüddens* recommande d'employer pour la nitration du biphényle de l'acide azotique rouge fumant; cet acide est trop oxydant. Voici comment nous avons opéré:

Dissoudre 50 gr. de biphényle dans 200 gr. d'acide acétique glacial chaud. Laisser refroidir la solution à 30°. Ajouter alors un mélange de 40 gr. d'acide azotique concentré ($D = 1,45$; $= 77\% \text{ NO}_3\text{H}$) et 60 gr. d'acide acétique glacial. La réaction s'amorce d'elle-même. Faire cristalliser le *p*-nitrobiphényle par refroidissement. En ajoutant de l'eau aux eaux-mères, on récupère encore une petite quantité du dérivé nitré. Nous avons obtenu ainsi 48 gr. de produit brut. Rendement 75%. Purification par cristallisation dans l'alcool. Le *p*-nitrobiphényle ainsi isolé est presque incolore. P. d. f. 115°.

p-Aminobiphényle.

Préparé d'après *Schlenk*²⁾ par réduction du dérivé nitré. Meilleur solvant pour la cristallisation: ligroïne.

p-Jodobiphényle.

Préparé d'après *Schlenk* également, par diazotation du dérivé aminé.

¹⁾ B. 8, 871 (1875).

²⁾ A. 368, 303 (1909).

Biphényle-diphénylamine.

Nous avons préparé cette amine tertiaire par une méthode analogue à celle qu'ont employée *Irma Goldberg* et *M. Nimerovski*¹⁾ pour la synthèse de la triphénylamine: Dans un ballon rond de 150 cm³, surmonté d'un réfrigérant à air, nous avons chauffé pendant 10 heures au bain d'huile à 230° (thermomètre dans l'huile) un mélange de 4,3 gr. de diphénylamine, 6 gr. de p-iodobiphényle, 20 gr. de nitrobenzène, 18 gr. (ajouté en trois fois) de carbonate de potasse et 0,1 gr. de cuivre catalytique. Le nitrobenzène et l'iodobiphényle non transformé sont chassés par distillation à la vapeur d'eau. Refroidi, le produit de la réaction se prend en une masse brune que nous avons lavée à l'eau. La solution aqueuse (qui servira à contrôler la marche de la réaction) contient l'iode et le carbonate de potassium; ce qui n'est pas soluble dans l'eau contient à côté de l'amine tertiaire, un peu de diphénylamine non transformée et le cuivre catalytique. Cette portion est dissoute dans le benzène bouillant, séchée avec du sulfate de sodium anhydre, puis filtrée. Le benzène est distillé dans un courant de bioxyde de carbone. Reste un liquide sirupeux noir qui se solidifie bientôt en une masse amorphe que l'on dissout dans l'acide acétique bouillant. Par refroidissement, l'amine tertiaire est précipitée à côté d'un peu de diphénylamine. Le mélange des deux substances est traité par l'alcool bouillant dans lequel la base secondaire seule est soluble.

La biphényl-diphénylamine obtenue n'est pas encore pure. Une seconde cristallisation, dans l'acétone cette fois, nous a donné un produit faiblement coloré en jaune, qui fut analysé. P. d. F. 110°.

Analyse n° 1.

0,1594 gr. subst. ont fourni 0,5213 gr. CO₂ et 0,0880 gr. H₂O

C ₂₄ H ₁₉ N	Calculé	C 89,72	H 5,92%
	Trouvé	„ 89,19	„ 6,17%

Nous avons purifié encore ce produit en le dissolvant dans beaucoup d'acide acétique glacial chaud (1 gr. d'amine dans 50 cm³ d'acide). Nous avons recueilli ainsi de très beaux cristaux à peine colorés, de près de 1 cm de longueur (P. d. F. 111°), qui furent également analysés.

Analyse n° 2.

0,1662 gr. subst. ont fourni 0,5440 gr. CO₂ et 0,0904 gr. H₂O

0,3098 gr. subst. ont fourni 12,0 cm³ N₂ (14°, 715 mm.)

C ₂₄ H ₁₉ N	Calculé	C 89,72	H 5,92	N 4,36%
	Trouvé	„ 89,27	„ 6,09	„ 4,33%

Remarque. — Toutes nos analyses (aussi bien C et H que N) ont été faites avec du chromate de plomb.

¹⁾ B. 40, 2452 (1907).

Dans la préparation que nous décrivons, le rendement en matière brute atteint 87% et en substance cristallisée dans l'acétone, 72% de la théorie.

Pour contrôler la marche de la réaction, nous avons titré la solution d'iodure (obtenue lors de la distillation à la vapeur d'eau) par l'azotate d'argent. Cela nous permettait de nous rendre compte de la quantité d'amine tertiaire réellement formée. Dans la préparation en question, le titrage nous donnait un rendement de 92%.

Solution aqueuse d'iodure: 200 cm³
 10 cm³ de cette solution nécessitent 9,7 cm³ de NO₃Ag 0,1-n.
 correspondant à 0,12 gr. d'iode (sous forme de IK)
 calculé 0,13 gr. Rendement: 92%.

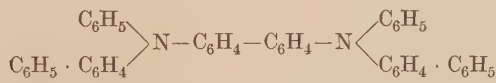
Il est inutile et même nuisible de chercher à améliorer ce rendement en prolongeant le temps de la réaction, car la quantité de matière résineuse augmente dans de telles proportions que la purification de l'amine tertiaire en est rendue très onéreuse, et que la quantité de produit finalement isolé est plus faible que si l'on opère suivant les conditions précitées.

Propriétés de la biphényl-diphénylamine.

Très soluble à froid déjà, dans le benzène, le chloroforme et l'éther. Soluble à chaud dans l'acétone. Presque insoluble dans l'alcool froid. Soluble dans 80 parties d'acide acétique glacial à 20° environ avec une légère coloration verte due à une oxydation.

Donne avec la chloranile en solution benzénique, un produit d'addition vert jaunâtre. La coloration disparaît par addition de plus grandes quantités de benzène. — Coloration bleu verdâtre avec l'acide sulfurique conc. Par oxydation, la solution acétique devient rouge puis verte.

Dibiphényl-diphényl-benzidine.



Première méthode.

Nous avons obtenu cette « benzidine » tout d'abord par oxydation de la biphényl-diphénylamine. La méthode suivie est analogue à celle que *Wieland* mit au point lorsqu'il prépara la tétraphényl-benzidine par oxydation de la triphénylamine¹⁾.

Nous avons dissous 1 gr. de biphényl-diphénylamine dans 80 cm³ d'acide acétique glacial chaud. La solution refroidie à 10° (sursaturée)

¹⁾ *Wieland* et *Müller*, B. 46, 3301 (1913).

est oxydée par 0,5 gr. de bichromate de sodium (dissous dans 1 cm³ d'eau plus 10 cm³ d'acide acétique glacial). Pendant l'oxydation, la solution passe du rouge au vert. Deux minutes plus tard, nous avons ajouté 20 gr. environ de poudre de zinc pour réduire le sel holoquinonique formé. Nous avons dilué par addition d'eau puis extrait la base au chloroforme. La solution chloroformique, fortement fluorescente, est lavée successivement à l'eau, à l'acide chlorhydrique dilué et au carbonate de sodium. Nous l'avons ensuite séchée et filtrée. Le chloroforme est chassé par distillation. Dès que les deux tiers environ eurent passé, nous avons ajouté 50 cm³ d'alcool chaud pour que la « benzidine » n'adhère pas aux parois et nous avons chassé le reste du chloroforme. La « benzidine » fut recristallisée dans l'acide acétique glacial. Rendement 0,2 gr. La substance est brunâtre et le point de fusion n'est pas encore net (135° à 140°). Nous en avons quand même fait une analyse provisoire:

0,1672 gr. subst. donnèrent 0,5449 gr. CO₂ et 0,0844 gr. H

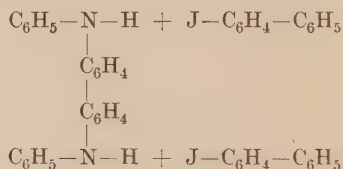
0,1656 gr. subst. donnèrent 0,5383 gr. CO₂ et 0,0867 gr. H

C₄₈H₃₆N₂ Calculé C 90,00 H 5,62%

Trouvé „ 88,88; 88,70 „ 5,65; 5,86%

Deuxième méthode.

Nous avons fait agir de l'iodobiphényle sur de la diphenyl-benzidine:



Nous avons chauffé dans un bain d'huile un mélange de 1,2 gr. de diphenyl-benzidine, 1,7 gr. de iodobiphényle, 8 gr. de nitrobenzène, 9 gr. de carbonate de potasse et de 0,1 gr. de cuivre catalytique. Pour les détails voir plus haut (biphényl-diphénylamine). Contrôle de la marche de la réaction: 7,2 cm³ de nitrate d'argent 0,1-n. correspondant à 0,09 gr. d'iode, calculé 0,77 gr. Rendement 11,7%. La réaction marche donc moins bien de cette façon. En outre la « benzidine » isolée n'est pas plus pure que le produit obtenu d'après la première méthode. C'est pourquoi nous avons abandonné cette seconde méthode, après avoir toutefois identifié la « benzidine » par son point de fusion et par ses réactions.

Troisième méthode.

Cette troisième méthode qui consiste à faire réagir deux molécules de biphényl-phénylamine sur une molécule de p-,p'-di-iodobiphényle fait l'objet de recherches qui ne sont pas encore terminées.

Propriétés de la dibiphényl-diphényl-benzidine.

Cette « benzidine » est insoluble dans l'alcool et l'éther; assez soluble dans l'acide acétique glacial; très soluble dans le benzène et le chloroforme. Toutes ces solutions montrent une belle fluorescence violette, qui est excitée par les rayons ultraviolets à la limite du spectre visible. Par oxydation en solution d'acide acétique glacial on obtient un produit méri-quinonique rouge, puis un produit holo-quinonique vert.

Picrate de méri-dibiphényl-diphényl-diphénoquinone-diimonium.

Ce picrate a été préparé de la même façon que le sel correspondant de la tétraphényl-benzidine¹⁾. Nous avons dissous 0,2 gr. de dibiphényl-diphényl-benzidine dans 200 gr. d'acide acétique glacial chaud. La « benzidine » est ensuite oxydée par du bichromate de soude (0,6 cm³ d'une solution acétique à 3% de Na₂Cr₂O₇+2 aq.). La solution oxydée a toutes les propriétés que la constitution du corps méri-quinonique fait prévoir: elle n'est pas fluorescente et donne par réduction la « benzidine » fluorescente. Par oxydation on obtient le sel holo-quinonique vert. Par addition d'eau le composé leucoïque (la « benzidine » elle-même) précipite sous forme de base, tandis que le composant holo-quinonique reste en solution et provoque la coloration verte caractéristique. On peut de même scinder le sel méri-quinonique par addition d'acide sulfurique concentré: la solution prend alors une coloration verte un peu bleuâtre. Toutes ces réactions mettent hors de doute que nous avons bien obtenu le corps méri-quinonique recherché.

Nous avons pourtant essayé de l'isoler à l'état cristallisé: la solution acétique fut additionnée d'un excès d'acide picrique, et le picrate mériquinonique précipité par l'eau. Le picrate est rouge, soluble dans l'acide acétique avec coloration rouge également. Il présente toutes les réactions que nous venons de décrire; mais nous n'avons pu malheureusement l'obtenir qu'à l'état amorphe, ce qui rendait impossibles de bonnes analyses. En outre ce picrate méri-quinonique est peu stable.

¹⁾ B. 46, 1858 (1913).

Annexe:

Réaction qualitative des halogènes dans les corps organiques.

La méthode habituellement employée en chimie organique pour la recherche des halogènes consiste à chauffer dans la flamme d'un bec *Bunsen* un fil de cuivre préalablement plongé dans la substance organique. En présence d'halogènes, il se forme de l'halogénure de cuivre qui colore la flamme en vert. Dans beaucoup de cas toutefois, la substance se volatilise avant d'avoir été décomposée et le sel de cuivre ne peut se former.

Voici comment nous opérons dans de pareils cas: nous plaçons dans la flamme, à 1 cm. au-dessus de la substance un petit treillis de cuivre, qui, attaqué par l'halogène que contient la flamme, colore cette dernière en vert.

Si la substance, riche en carbone, rend la flamme éclairante, il est plus avantageux de faire l'opération décrite au moyen de deux becs *Bunsen*; le premier (petite flamme) sert à décomposer la substance et à produire l'halogénure de cuivre. Le deuxième (flamme plus grande), incliné sur le premier, sert à déceler l'halogénure de cuivre formé dans la flamme inférieure.

S'agit-il de découvrir la présence d'halogénures volatils dans un liquide comme le benzène, voici de quelle façon nous modifions notre méthode: nous introduisons à l'extrémité supérieure d'un tube à combustion placé verticalement, un cylindre de papier-filtre imbibé du liquide à analyser. L'air saturé des vapeurs du liquide descend dans le tube, et sort à l'extrémité inférieure par un petit tube recourbé et effilé, au bout duquel on allume les gaz. Nous plaçons dans cette flamme un tout petit treillis de cuivre, au-dessus duquel la flamme d'un *Bunsen* incliné prend une superbe coloration verte, si le liquide contenait de l'halogène. Cette réaction est très sensible; si, par exemple, nous ajoutons des quantités minimales de fluorobenzène à du benzène, nous obtenons encore une très belle coloration de la flamme, tandis qu'avec la méthode ordinaire, le fluorobenzène même pur ne donne pas de réaction.

